

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-151500

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.Cl.

C08L 51/04
B29C 45/00
B29C 47/00
C08J 5/00
C08J 9/04
// (C08L 51/04
C08L 23:08
C08L 83:04)
(C08L 51/04
C08L101:00)
B29K 25:00
B29K105:04

(21)Application number : 07-241467

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1995

(72)Inventor : YOSHIMI SHIYUUJI
KIHARA ISATO
ISHII TAKAHIRO

(30)Priority

Priority number : 06229638 Priority date : 26.09.1994 Priority country : JP

(54) RUBBER-MODIFIED STYRENE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber-modified styrene resin composition excellent in the properties required of an exterior material, a packaging material and a molded foam, i.e., excellent in surface impact strength, gloss, moldability and other physical properties by adding a blending component in a relatively small amount to the styrene resin and to provide a molded article made therefrom.

CONSTITUTION: This composition contains 100 pts.wt. rubber-modified styrene resin (A) containing 10-35wt.% nonrigid component particles which have a mean particle diameter of 0.1-0.5 μ m with a single occlusion structure consisting of a core comprising a single continuous phase of only a styrene resin and a shell occluding the core and comprising a rubbery polymer; and 0.1-10 pts.wt. polymer (B) having a solubility parameter(SP) of 8.45 to 8.70 and containing no aromatic vinyl compound unit therein. An injection molded article, an extruded article or a molded foam is obtained by using the composition.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-151500

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y			
B 2 9 C 45/00		9156-4F		
47/00		9349-4F		
C 0 8 J 5/00	C E T			
9/04	C E T			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-241467	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成7年(1995)9月20日	(72)発明者	▲よし▼見 周二 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-229638	(72)発明者	木原 勇人 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平6(1994)9月26日	(72)発明者	石井 隆博 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 ゴム変性スチレン系樹脂組成物及びその成形品

(57)【要約】

【課題】比較的少量のブレンド添加で面衝撃強度と光沢に優れ、かつ成形性他の物性にも優れるなど外装材、包装材、発泡成形体に要求される性能に優れたゴム変性スチレン系樹脂組成物及びその成形品を提供すること。

【解決手段】下記(A)成分100重量部及び(B)成分0.1~10重量部を含有するゴム変性スチレン系樹脂組成物、及びこれを用いた射出成形品、押し出し成形品又は発泡成形品。

(A):軟質成分粒子を10~35重量%含有し、該軟質成分粒子の平均粒子径が0.1~0.5 μ mであり、かつ軟質成分粒子がスチレン系樹脂のみからなる単一の連続相である核部分及び該核部分を内包(occlude オクルード)するゴム状重合体からなる殻部分により構成された単一オクルージョン構造を有するゴム変性スチレン系樹脂

(B):溶解性パラメータ(SP)が8.45~8.70であり、かつポリマー中に芳香族ビニル化合物単位を含有しないポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記 (A) 成分 100 重量部及び (B) 成分 0.1~10 重量部を含有するゴム変性スチレン系樹脂組成物。

(A)：軟質成分粒子を 10~35 重量%含有し、該軟質成分粒子の平均粒子径が 0.1~0.5 μm であり、かつ軟質成分粒子が、スチレン系樹脂のみからなる単一の連続相である核部分及び該核部分を内包 (occlude オクルード) するゴム状重合体からなる殻部分により構成された単一オクルージョン構造を有するゴム変性スチレン系樹脂

(B)：溶解性パラメータ (SP) が 8.45~8.70 であり、かつポリマー中に芳香族ビニル化合物単位を含有しないポリマー

【請求項 2】(B) 成分が不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル又は酢酸ビニルのうち 1 つ以上のビニルモノマーとエチレンから成る共重合体である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】(B) 成分がエチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】(B) 成分がエチレン-メチルメタクリレート共重合体である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】(B) 成分がエチレン-酢酸ビニル共重合体である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】(A) 成分 100 重量部に対して、有機ポリシロキサン 0.01~0.5 重量部を含有する請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4 又は請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5 又は請求項 6 記載のゴム変性スチレン樹脂組成物を用いた射出成形品。

【請求項 8】請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5 又は請求項 6 記載のゴム変性スチレン樹脂組成物を用いた押し出し成形品。

【請求項 9】請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5 又は請求項 6 記載のゴム変性スチレン樹脂組成物を用いた発泡成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、面衝撃強度及び光沢に優れた成形品を与えるゴム変性スチレン系樹脂組成物及びその成形品に関するものであり、更に詳しくは特定のゴム変性スチレン系樹脂に特定のポリマーを加えることにより面衝撃強度を大幅に向上させると同時に、優れた光沢を有する成形品を与えるゴム変性スチレン系樹脂組成物及びその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】OA 機器、家電製品などの用途分野では、成形時の加工性、加工製品の仕上がり寸法精度、引っ張り及び曲げなどの機械的物性、耐熱性などの諸物性

のバランスが良いことが必要とされるが、特に外装材料ということから光沢と面衝撃強度の向上が一段と求められている。かかる要求は近年ますます高水準に及んでいる。また、包装材料として用いる際も高水準の面衝撃強度と外観が求められる。緩衝材として用いる場合には、具備すべき必須の特性の一つとして、衝撃吸収性に優れることがあげられる。ところが、ゴム変性スチレン系樹脂組成物は、上記のすべての要求を必ずしも十分に満足するものではなかった。ゴム変性スチレン系樹脂の耐衝撃強度を向上させる技術としては、特公平 3-41104 号公報にあるように有機ポリシロキサン及びエチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体を特定量添加する方法が知られている。しかし、分散ゴム粒子の平均粒子径が 0.1~2.5 μm であり、面衝撃強度は不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決し、比較的少量のブレンド添加で面衝撃強度と光沢に優れ、かつ成形性他の物性にも優れるなど、外装材、包装材、発泡成形体に要求される性能に優れたゴム変性スチレン系樹脂組成物及びその成形品を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明に到達したものである。すなわち、本発明のうち一の発明は、下記

(A) 成分 100 重量部及び (B) 成分 0.1~10 重量部を含有するゴム変性スチレン系樹脂組成物に係るものである。

(A)：軟質成分粒子を 10~35 重量%含有し、該軟質成分粒子の平均粒子径が 0.1~0.5 μm であり、かつ軟質成分粒子がスチレン系樹脂のみからなる単一の連続相である核部分及び該核部分を内包 (occlude オクルード) するゴム状重合体からなる殻部分により構成された単一オクルージョン構造を有するゴム変性スチレン系樹脂

(B)：溶解性パラメータ (SP) が 8.45~8.70 であり、かつポリマー中に芳香族ビニル化合物単位を含有しないポリマー

また、本発明のうち、他の発明は、上記のゴム変性スチレン系樹脂組成物を用いて得られた射出成形品、押し出し成形品又は発泡成形品に係るものである。以下、詳細に説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる (A) ゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム状重合体の存在下、一種もしくは二種以上のスチレン系単量体、又は一種もしくは二種以上のスチレン系単量体及びこれと共重合可能な化合物とを重合して得られるゴム変性スチレン系樹脂である。

【0006】本発明で用いられる(A)ゴム変性スチレン系樹脂の原料として用いられるスチレン系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレンなどの α -アルキル置換スチレン、 p -メチルスチレンなどの核置換アルキルスチレンなどがあげられる。また、スチレン系単量体と共重合可能な化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸、メチルメタクリレートなどのビニルモノマー、さらには無水マレイン酸、マレイミド、核置換マレイミドなどがあげられる。また、ゴム状重合体としては、例えばポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体類、エチレン-プロピレン-非共役ジエンの三元共重合体類等が使用されるが、その中でもポリブタジエン及びスチレン-ブタジエン共重合体類が好ましい。ポリブタジエンとしては、シス含有率の高いハイシスポリブタジエン、シス含有率の低いローシスポリブタジエン共に用いることができる。

【0007】本発明で用いられる(A)ゴム変性スチレン系樹脂中の軟質成分粒子の含有量は10~35重量%であるが、10重量%未満では面衝撃強度の改良が十分でなく、35重量%より多くなると面衝撃強度以外の物性、例えば剛性、耐熱性が低下するので好ましくない。なお、本発明において(A)ゴム変性スチレン系樹脂中の軟質成分粒子の含有量は、次の方法により測定される。すなわち、試料であるゴム変性スチレン系樹脂約0.5gを秤量(重量: W_1)採取し、該試料を室温(23℃程度)においてメチルエチルケトン/メタノール混合溶媒(体積比10/1)50mlに溶解させる。次に、該溶解時の不溶分を遠心分離により単離し、該不溶分を乾燥してその重量(W_2)を測定する。ゴム変性スチレン系樹脂中の軟質成分粒子の含有量は(W_2/W_1) \times 100(%)により求められる。また該軟質成分粒子の平均粒子径は0.1~0.5 μ m、好ましくは0.1~0.3 μ mである。これが0.1 μ m未満では成形品の面衝撃強度の改良が十分でなく、0.5 μ mより大きいと光沢などの外観が低下して好ましくない。なお、ここで平均粒子径とは次のように定義される。ゴム変性スチレン系樹脂の超薄切片を作成し、その透過型電子顕微鏡写真を取り、写真中の軟質成分粒子径を測定し、下式によって計算する。

【0008】

【数1】平均粒子径 = $\sum n_i D_i^3 / \sum n_i D_i^2$

ここで n_i は粒子径 D_i の粒子数である。

【0009】本発明において、(A)ゴム変性スチレン系樹脂中の軟質成分粒子は、スチレン系樹脂のみからなる単一の連続相である核部分及び該核部分を内包(occlude オクルード)するゴム状重合体からなる殻部分により構成された単一オクルージョン構造(コア/シェル構造又はカプセル構造ともいう。)を有する物である必要がある。そうでない場合には、たとえば、ゴ

ム状重合体からなる連続相中に複数のスチレン系樹脂の小粒子が分散して存在する、いわゆるサラミ構造等の場合には光沢に劣る。なお、軟質成分粒子の構造の観察は、上記の平均粒子径の測定と同様、透過型電子顕微鏡を用いて行われる。なお、軟質成分粒子の構造が単一オクルージョン構造である(A)ゴム変性スチレン系樹脂の合成方法は、例えば、Die Angewandte Macromolekulare Chemie、58/59巻、175-198(1977年)などに記述されているように、スチレン含量15~65%のスチレン-ブタジエンブロック共重合体存在下でスチレンを重合することによって合成することができる。

【0010】次に本発明では組成物中に(B)溶解性パラメータ(SP)が8.45~8.70であり、かつ芳香族ビニル化合物単位を含有しないポリマーを(A)ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して0.1~10重量部含有するが、含有量が0.1重量部未満では面衝撃強度改良の効果が十分でなく、10重量部より多いと耐熱性等の他の物性が低下し、好ましくない。なお、本発明の組成物中の(B)成分の含有量は、組成物の超薄切片を作成し、その透過型電子顕微鏡写真を撮り、写真中に占める(B)成分の面積割合から換算して求めることができる。その他に、NMRやIR等の分光器を用いてその吸収ピークから求める方法、溶媒により分別する方法などを用いることができる。また、本発明の(B)成分の溶解性パラメータ(SP)は8.45~8.70であり、8.45より小さいか又は8.70より大きいと面衝撃強度改良の効果が十分でない。なお、ここで溶解性パラメータとはHildebrand-Scatchardの理論によって分子間の引き合う力を定義したものである。詳しい解説は高分子科学の一般的な教科書、たとえば"ポリマーブレンド、秋本三郎ら、(株)シーエムシー、第4刷、125~144頁(1991年)"等に記載されている。しかし、この溶解性パラメータは粘度法や膨潤度法等の実験により求める方法及び分子構造から計算により求める方法等があり、方法により値が若干異なる。そこで、Smallによって提案された分子構造から計算により求める方法をここでは用いた。この方法及び理論は"ジャーナル・オブ・アプライド・ケミストリー(Journal of Applied Chemistry)、3巻、71~80頁(1953年)"に詳しく記載されている。これにより溶解性パラメータは次式を用いて算出した。

【0011】

【数2】

$$SP = \frac{\sum F_i}{V} - \frac{\rho \cdot \sum F_i}{M}$$

F_i は分子を構成する原子又は原子団、結合型など構成グループのモル吸引力、 V はモル容積、 ρ は密度をそれ

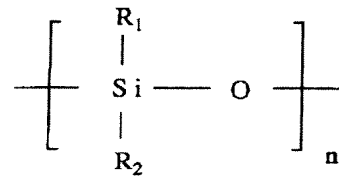
それ示す。Mは分子量を示し、高分子の場合は繰り返し単位（つまりモノマー単位）の分子量を示す。Fiの値は、上記2つの文献に記載されているSmallの値を用いた。共重合体の ρ 、 ΣFi 又はMについては、共重合体を構成するモノマー単位の各単独重合体の ρ 、 ΣFi 又はMの数値にモノマー単位のモル分率を乗じたものの和を計算して用いた。また、本発明の（B）成分はポリマー中に芳香族ビニル化合物単位を含有しないポリマーである。ポリマー中に芳香族ビニル化合物単位を含有するものを用いた組成物は、面衝撃強度が劣る。芳香族ビニル化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの α -アルキル置換スチレン、p-メチルスチレンなどの核置換アルキルスチレンなどがあげられる。また、本発明で用いられる（B）成分の溶解性パラメータ（SP）が8.45～8.70であるポリマーとしては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル又は酢酸ビニルのうち1つ以上のビニルモノマーとエチレンから成る共重合体があげられる。その例としてはエチレン-不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル-酢酸ビニル3元共重合体、エチレンと2種類以上の不飽和カルボン酸エステルとからなる多元共重合体等があげられる。

【0012】不飽和カルボン酸の具体的な例としてはアクリル酸、メタクリル酸があげられる。また、不飽和カルボン酸エステルの具体的な例としてはエチルアクリレート、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステアシルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等があげられる。本発明で用いられる不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル又は酢酸ビニルのうち1つ以上のビニルモノマーとエチレンから成る共重合体の好ましい例としてはエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グリシジルメタクリレート共重合体等があげられる。共重合体中の上記ビニルモノマーとエチレンの割合は、溶解性パラメータ（SP）8.45～8.70の共重合体を与える範囲で、適宜決めることができる。上記ビニルモノマーの共重合体中の比率は5～60重量%が好ましい。また共重合体中の上記ビニルモノマーとエチレンの結合様式（たとえばランダム、ブロック、交互）につ

いては何等限定されない。また該共重合体のメルトフローレートは（JIS K7210に準拠、温度190℃、荷重2.16kgfによる）特に限定されないが、1～500g/10分程度が好ましい。更に本発明において、（A）ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して有機ポリシロキサンを0.01～0.5重量部含有させると、面衝撃強度の改良が更に大きくなる。また0.5重量部より多くても面衝撃強度の改良効果はそれ以上向上しない。本発明における有機ポリシロキサンとしては、一般的に下記の式で表されるものを言う。

【0013】

【化1】



ここで R_1 、 R_2 はアルキル基、アリール基またはフェニル基を示す。またnは平均重合度を示し、10～1500である。また、末端あるいは分子鎖中にエポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、ビニル基、水酸基、フッ素またはアルコキシ基を導入したものでもよい。

【0014】本発明に使用される有機ポリシロキサンの構造としてはホモポリマー、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマーのいずれでもよく、また、これら有機ポリシロキサンの有機基の一部が水酸基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基等で置換された有機ポリシロキサンであってもよい。更にこれらの有機ポリシロキサンは二種以上混合して使用してもよい。

【0015】本発明で使用される有機ポリシロキサンの具体的な例を示すと、たとえば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等があるが何等限定されない。また有機ポリシロキサンの粘度は、特に限定されないが、10センチストークス未満では揮発性が大きく、一方100000センチストークスより大きいと組成物中に均一分散させることが困難となる傾向があるので、一般的には30℃で10～100000センチストークス程度の範囲のものが扱い易く好ましい。有機ポリシロキサンを添加混合する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、（A）成分のゴム変性スチレン系樹脂を製造する各段階で添加する方法、例えば、重合工程で予めモノマーに添加する方法、重合工程の途中で重合系に添加する方法、さらに後述の（A）成分と（B）成分を混合する工程で添加する方法、成形工程で添加する方法等のいずれの方法又はそれらの組み合わせでもよい。

【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物を得るには、各成分の所定量を、ヘンシェルミキサー、タンブラーなどの混合装置でドライブレンドするか、一軸

又は二軸のスクリー押し出し機、バンバリーミキサー等の混練機を用い、180～260℃の温度で十分に加熱混練し、その後造粒すればよい。なお、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、ミネラルオイルなどの添加剤を使用することができる。

【0017】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物を用いた射出成形品は、一般に使用されている射出成形機を用いて得ることができる。

【0018】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物の押し出し成形品は、一般に使用されている押し出し成形機を用いて得ることができる。本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物を押し出し成形して押し出し成形品とする方法としては、特に制限はないが、たとえば押し出し機にて熔融した後、Tダイから押し出す方法、押し出し機よりシート状に押し出した後、テンター方式あるいはインフレーション方式により2軸延伸する方法などをあげることができる。

【0019】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物を発泡して発泡体とする方法としては、特に制限はないが、たとえば分解型発泡剤とゴム変性スチレン系樹脂組成物を押し出し機で熔融混練し、発泡させる方法；ゴム変性スチレン系樹脂組成物を押し出し機で熔融させ、蒸発型発泡剤をシリンダーの途中から直接圧入し、混練、発泡させる方法；ゴム変性スチレン系樹脂組成物からなる小ベレット又はビーズを押し出し機又は水系懸濁液中で蒸発型発泡剤を含浸させ、その含浸ベレット又はビーズを水蒸気で発泡させる方法；などがあげられる。

【0020】本発明のゴム変性スチレン系樹脂の用途は、その特徴を生かした射出成形加工品分野、押し出しシート加工品分野及び発泡成形加工品分野が適している。すなわち、弱電機器、事務機器、電話機、OA機器等の外装材や食品容器など包装材などが具体的な用途としてあげられる。また、ガラス製品や各種の精密機器製品に加わる外部からの衝撃を吸収し、該製品を保護するいわゆる緩衝材として、樹脂組成物を発泡して得られる発泡体を用いることができる。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定をされるものではない。測定及び評価方法は以下の通りである。なお、下記以外の項目については、前記の説明の通り行った。

(1) 曲げ弾性率(剛性)

JIS K 7203に準拠して測定した。

(2) ピカット軟化点(耐熱性)

JIS K 7206、B法に準拠して測定した。

(3) デュボン式衝撃強度(面衝撃強度)

厚さ2mmの平板を射出成形し、23℃で、ダート先端径1/8インチR、受け径3/16インチRの装置を用

い、50%破壊率のエネルギーを測定した。なお、成形機は東芝IS-150Eを用い、金型温度40℃、サンプル形状150×90×2mmとした。また、樹脂シートについても、23℃で、ダート先端径1/8インチR、受け径3/16インチRの装置を用い、50%破壊率のエネルギーを測定した。

(4) 落錘インパクト(面衝撃強度)

厚さ2mmの平板を射出成形し、東洋精機製作所の「落錘型グラフィックインパクトテスター」を用いて、高さ80cmより質量7.5kgの重錘を試験片平面上へ自然落下させ、重錘下部に設けてあるストライカによって試験片を完全破壊又は貫通させる。この際の亀裂発生に要したエネルギー値を求めた。なお、成形機は東芝IS-150Eを用い、金型温度40℃、サンプル形状150×90×2mmとした。

(5) 表面光沢(表面外観)

厚さ2mmの平板を射出成形し、その中央部をJIS K 7105の45度鏡面光沢度測定法の規格に準拠して測定した。なお、成形機は東芝IS-150Eを用い、金型温度40℃、サンプル形状150×90×2mmとした。また、樹脂シートについても、同様に測定した。

(6) 引張り弾性率(剛性)

樹脂シートを用い、JIS K 7113に準拠して測定した。

【0022】実施例1～10及び比較例1～9

表1～4に示した成分を40mmφ押出機にて220℃で熔融させ、混練、造粒してベレットを得た。得られたベレットをテストピースもしくは平板に射出成形し、評価を行った。

【0023】実施例11、12及び比較例10

表5に示した成分をドライブレンドし、65mmφのシート加工機(田辺プラスチック機械製、V65-S1000型)を用い、樹脂温度240℃で押し出し成形し、厚さ1.2～1.5mmの樹脂シートを得た。シート物性を評価した。なお、用いた(A)ゴム変性スチレン系樹脂は、連続塊状重合合法により、次のようにして合成した。

・実施例1～12、及び比較例1～6、10で用いた(A)成分

攪拌型重合槽に、スチレン80重量%、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(スチレン含量40重量%)12重量%、エチルベンゼン5重量%及びミネラルオイル3重量%からなる混合液を送液し、温度140℃、攪拌速度35rpmの条件にて転化率37.5%まで重合させた。続いて、得られた混合液を滴液型重合槽に移送しそこで転化率77%まで重合させ、次いで内容物を240℃の脱気槽に移送しそこで揮発成分を除去し、次いで得られた重合物を熔融押出機及びベレタイザーに通し、ベレット状のゴム変性スチレン系樹脂を得た。

・比較例7で用いた(A)成分

攪拌型重合槽に、スチレン89.8重量%、ポリブタジエン5.6重量%、エチルベンゼン3.6重量%及びミネラルオイル1重量%からなる混合液を送液し、温度140℃、攪拌速度60rpmの条件にて転化率23%まで重合させた。続いて、得られた混合液を滴液型重合槽に移送しそこで転化率70%まで重合させ、次いで内容物を240℃の脱気槽に移送しそこで揮発成分を除去し、次いで得られた重合物を溶融押出機及びペレタイザーに通し、ペレット状のゴム変性スチレン系樹脂を得た。

・比較例8及び9で用いた(A)成分

攪拌型重合槽に、スチレン87.4重量%、ポリブタジエン5.4重量%、エチルベンゼン5重量%及びミネラルオイル2.2重量%からなる混合液を送液し、温度140℃、攪拌速度35rpmの条件にて転化率20%まで重合させた。続いて、得られた混合液を滴液型重合槽に移送しそこで転化率70%まで重合させ、次いで内容物を240℃の脱気槽に移送しそこで揮発成分を除去し、次いで得られた重合物を溶融押出機及びペレタイザーに通し、ペレット状のゴム変性スチレン系樹脂を得た。また、用いた(B)成分は、それぞれ次のとおりである。

B1:エチレン-メチルメタクリレート共重合体(住友化学工業製、商品名アクリフトWM403、メチルメタクリレート含量38重量%、メルトフローレート15g/10分)、

B2:エチレン-メチルメタクリレート共重合体(住友化学工業製、商品名アクリフトWK402、メチルメタクリレート含量25重量%、メルトフローレート20g/10分)、

B3:エチレン-メチルメタクリレート共重合体(住友化学工業製、商品名アクリフトWH303、メチルメタクリレート含量18重量%、メルトフローレート7g/10分)、

B4:エチレン-エチルアクリレート共重合体(エチルアクリレート含量18重量%、メルトフローレート7g/10分)、

B5:エチレン-酢酸ビニル共重合体(住友化学工業製、商品名スミテートRB-11、酢酸ビニル含量41重量%、メルトフローレート60g/10分)、

B6:エチレン-酢酸ビニル共重合体(住友化学工業製、商品名スミテートHA-20、酢酸ビニル含量20重量%、メルトフローレート20g/10分)、

B7:ポリプロピレン(住友化学工業製、商品名ノーブレンAD571、メルトフローレート0.2g/10分)、

B8:ポリエチレン(住友化学工業製、商品名スミカセンα FZ103-0、メルトフローレート0.9g/10分)、

10 B9:ポリメチルメタクリレート(住友化学工業製、商品名スミベックス-BMHG、メルトフローレート0.5g/10分)、

B10:スチレン-メチルメタクリレート共重合体(新日鐵化学工業製、商品名エスチレンMS300、メチルメタクリレート含量30重量%、メルトフローレート0.2g/10分)、

B11:スチレン-アクリロニトリル共重合体(三菱モンサント化成製、商品名サンレックスSAN-R、アクリロニトリル含量26重量%、メルトフローレート0.9g/10分)、

メルトフローレートはJIS K7210に従い、温度190℃、荷重2.16kgfで測定した。また、これらの(B)成分の溶解性パラメータSPを表6、7に示した。有機ポリシロキサンとしては、東レシリコン製シリコンオイル、商品名SH200(ポリジメチルシロキサン、10000センチストークス)を用いた。

【0024】結果から次のことが分かる。本発明の条件を満足するすべての実施例は、すべての評価項目において優れた結果を示している。一方、(B)成分を含まない比較例1は面衝撃強度(落錘インパクト、デュボン式衝撃強度)に大幅に劣り、光沢も若干劣る。SPが規定範囲外のポリマーを(B)成分として含む比較例2~4は面衝撃強度に劣る。(B)成分が、芳香族ビニル化合物単位を含有し、またそのSPが規定範囲外ものである比較例5及び6は面衝撃強度に劣る。粒径が大きく、サラミ構造である比較例7~9は面衝撃強度、光沢に劣る。(B)成分を含まない押し出し成形シートである比較例10は面衝撃強度、光沢に劣る。

【0025】

40 【表1】

	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	1	2	3	4	5
配合 (重量部)						
(A) *1	100	100	100	100	100	100
(B) *2	0	1	1	2	4	6
		B1	B1	B1	B1	B1
(C) *3	0	0	0.05	0.05	0.05	0.1
構造						
(A) 中の軟質成分粒 子量 wt%	27	27	27	27	27	27
(A) 中の軟質成分粒 子径 μm	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
(A) 中の軟質成分粒 子の構造 *4	OCC	OCC	OCC	OCC	OCC	OCC
評価						
曲げ弾性率 kgf/cm^2	20200	19300	19200	18900	18500	17800
デュボンス式衝撃強度 $\text{kgf} \cdot \text{cm}$	8.5	15.6	22.6	41.5	46.5	45.0
落錘インパクト 亀裂発生エネルギー J	3.0	6.7	8.2	16.5	18.8	18.1
ピカット軟化点 $^{\circ}\text{C}$	87.2	86.8	86.8	86.8	85.5	84.0
光沢 %	103	104	104	104	105	103

【0026】

【表2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
配合 (重量部)					
(A) #1	100	100	100	100	100
(B) #2	4	2	2	4	4
	B2	B3	B4	B5	B6
(C) #3	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1
構造					
(A) 中の軟質成分粒 子量 wt%	27	27	27	27	27
(A) 中の軟質成分粒 子径 μm	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
(A) 中の軟質成分粒 子の構造 #4	OCC	OCC	OCC	OCC	OCC
評価					
曲げ弾性率 kgf/cm^2	18900	18800	19000	17800	18100
デュボニ式衝撃強度 $\text{kgf} \cdot \text{cm}$	40.0	38.2	28.3	40.8	46.3
落錘インパクト 亀裂発生エネルギー J	14.5	15.7	10.7	16.8	18.1
ビカット軟化点 $^{\circ}\text{C}$	85.5	86.6	86.5	85.1	86.5
光沢 %	106	105	105	104	103

【0027】

【表3】

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
配合 (重量部)					
(A) *1	100	100	100	100	100
(B) *2	4	4	4	4	4
	B7	B8	B9	B10	B11
(C) *3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
構造					
(A) 中の軟質成分粒 子量 wt%	27	27	27	27	27
(A) 中の軟質成分粒 子径 μm	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
(A) 中の軟質成分粒 子の構造 *4	OCC	OCC	OCC	OCC	OCC
評価					
曲げ弾性率 kgf/cm^2	20000	19500	20700	20500	20700
デュボン式衝撃強度 $kgf \cdot cm$	4.2	7.9	4.4	6.2	5.2
落錐インパクト					
亀裂発生エネルギー J	1.1	4.1	1.1	3.7	2.4
ピカット軟化点 $^{\circ}C$	87.7	86.8	88.1	87.5	87.6
光沢 %	104	106	105	102	101

【0028】

【表4】

17

	比較例 7	比較例 8	比較例 9
配合(重量部)			
(A) #1	100	100	100
(B) #2	1	0	4
	B1		B1
(C) #3	0.05	0	0.1
構造			
(A) 中の軟質成分粒			
子量 wt%	15	14	14
(A) 中の軟質成分粒			
子径 μm	0.8	1.8	1.8
(A) 中の軟質成分粒			
子の構造 #4	SAL	SAL	SAL
評価			
曲げ弾性率 kgf/cm^2	24500	20900	19900
デュボン式衝撃強度			
$\text{kgf} \cdot \text{cm}$	0.5	11.0	13.5
落錐インパクト			
亀裂発生エネルギー J	3.7	5.2	5.6
ビカット軟化点 $^{\circ}\text{C}$	80.8	90.0	89.8
光沢 %	101	61	65

【0029】

【表5】

*

10

20

18

	比較例 10	実施例 11	実施例 12
配合(重量部)			
(A) #1	100	100	100
(B) #2	0	2	4
		B1	B1
(C) #3	0	0.05	0.05
構造			
(A) 中の軟質成分粒			
子量 wt%	27	27	27
(A) 中の軟質成分粒			
子径 μm	0.18	0.18	0.18
(A) 中の軟質成分粒			
子の構造 #4	OCC	OCC	OCC
評価			
デュボン式衝撃強度	19.4	23.5	32.7
$\text{kgf} \cdot \text{cm}$			
引張弾性率 kgf/cm^2	10000	9400	9200
光沢 %	102	106	105

【0030】表1～5に共通する注の説明を以下に示す。

*1 (A): ゴム変性スチレン系樹脂(スチレン系単量体としてはスチレンを用いた。)

*2 (B): 表6及び7に示したポリマー

*3 (C): 有機ポリシロキサン

30 *4 OCC: 単一オクルージョン構造、SAL: サラミ構造

【0031】

【表6】

	B1	B2	B3	B4	B5	B6
密度 ρ g/cm^3	0.96	0.94	0.94	0.93	0.97	0.94
繰り返し単位 の分子量M	38.5	34.1	32.2	32.2	38.7	32.4
$\Sigma F1$	341	310	296	298	343	298
SP	8.50	8.55	8.64	8.61	8.60	8.65

【0032】

【表7】

	B7	B8	B9	B10	B11
密度 ρ g/cm ³	0.90	0.92	1.19	1.09	1.10
繰返し単位 の分子量 M	42.0	28.0	100	102.8	83.9
ΣF_i	375	266	778	860	768
S P	8.04	8.74	9.26	9.12	10.07

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

// (C 0 8 L 51/04

23:08

83:04)

(C 0 8 L 51/04

101:00)

B 2 9 K 25:00

105:04